

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-221574

(43)Date of publication of application : 26.08.1997

(51)Int.Cl.

C08L 25/06
C08F 4/48
C08K 3/00
C08K 5/00
C08L 51/04

(21)Application number : 08-207657

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.07.1996

(72)Inventor : MIZUSHIRO TSUYOSHI
HIRAYAMA TAKAMASA

(30)Priority

Priority number : 07346266 Priority date : 13.12.1995 Priority country : JP

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION CONTAINING POLYSTYRENE OBTAINED BY ANIONIC POLYMERIZATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame-retardant styrene resin composition excellent in a balance between flowability and impact resistance by mixing a rubber-modified vinylaromatic polymer in which the continuous phase comprises a resin containing a vinylaromatic polymer obtained by anionic polymerization with a flame retardant.

SOLUTION: This composition comprises 99-50 pts.wt. rubber-modified vinylaromatic polymer (A) which is obtained by radical polymerization and in which the continuous phase comprises a resin containing a linear or branched vinylaromatic polymer obtained by anionic polymerization and 1-50 pts.wt. halogenated flame retardant or a mixture thereof with an antimony oxide or phosphorus flame retardant. The linear vinylaromatic polymer of component A should have a ratio of the weight-average molecular weight to the number-average ratio of 2.0 or below when determined by the gel permeation chromatography differential refractometry and have a weight-average molecular weight of 50,000-200,000. Also the branched vinylaromatic polymer of component A has restrictions on its molecular structure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the styrene system fire retardancy resin constituent which can be used as molding materials, such as the various mold goods of which fire retardancy is required, for example, home electronics, OA machine, and autoparts, about the styrene system fire retardancy resin constituent excellent in the balance of a fluidity and impact strength-proof.

[0002]

[Description of the Prior Art] Styrene resin is widely used industrially as a cheap molding material excellent in workability and various physical properties. In the molding material application of the light electric appliance machine field, a fire-resistant demand is high and it especially applies also for many flameproofing techniques of styrene resin. For example, the approach (JP,52-32898,B) using a halogen series flame retardant, and the combination (JP,1-182342,A) of antimony oxide and decabromodiphenyl ether as a flame retarder, the approach (JP,58-65741,A official report) of carrying out the amount combination of specification of the antimony trioxide by concomitant use of halogenation diphenyl ether and halogenation bisphenol mold polycarbonate oligomer, etc. are mentioned.

[0003] However, since the fall of physical properties, especially the remarkable fall of shock-proof reinforcement would be caused if flameproofing of the polystyrene system resin is carried out by these approaches, or a fluidity got worse to the degree of pole depending on the flame retarder to be used, a fire-resistant resin constituent excellent in shock-proof and fluid balance was desired. In addition, in order that the request of enlargement and thinning may increase and home electronics may fill these requests, improvement and high fluidization of the mechanical strength of resin are searched for in recent years. Melting dropping at the time of combustion is made easy to cause at the same time the approach of adding plasticizers, such as a mineral oil generally used, reduces fire retardancy, in order to attain high fluidization of resin.

[0004] For example, are required of the housing ingredient in which injection molding is possible with the low voltage of wide mold large-sized television (28 32 or 36 inches). The fire-resistant molding material specified by the specification of UL94V-0 of a high flow (MFR30g / 10 min or more) As usual high impact polystyrene, high fluidity polystyrene, and a flame retarder, a bromine-ized epoxy resin, In order to satisfy the fluidity required as it compounding using a paraffin series mineral oil etc. as a fluid amelioration agent, it is necessary to add a mineral oil more than 4 - 6 weight section to the resin section 100 weight section. Addition of a lot of mineral oils imitates a heat-resistant fall sharp naturally, comes, and brings about the fall of the mechanical strength of resin.

[0005] Furthermore, in the UL94verticalburning test about fire retardancy, at the time of combustion, dropping is severe, and achievement is difficult for the fire-resistant engine performance of V-O specification, therefore, as for this ingredient, there is a limitation in the approach of improving the fluidity of resin by addition of plasticizers, such as a mineral oil. Moreover, although the method of achieving low-molecular-weight-ization of a resin matrix in order to achieve high fluidization of resin is taken, since it will become still weaker if it becomes very difficult to maintain the mechanical strength of a resin constituent and fluid balance and flameproofing of this resin is carried out in order to cause the mechanical-strength fall of resin, this approach is not practical [this approach], either.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] while the purpose of this invention has a high fluidity -- the resin of the styrene system of high shock resistance -- developing -- in addition -- and after flameproofing is to offer the fire-resistant resin constituent holding an advanced fluidity and impact strength-proof.

[0007]

[Means for Solving the Problem] When this invention person etc. found out having a very high fluidity and high shock

resistance when a rubber denaturation vinyl aromatic series polymer (Following HIPS and brief sketch) contains the polystyrene obtained by a part of that matrix by the anionic polymerization method more than a constant rate and flameproofing of this HIPS was carried out further, that high fluidity and high shock resistance that it had before flameproofing found out being held on high level, and completed this invention.

[0008] This invention is explained in more detail below. With the rubber denaturation vinyl aromatic series polymer with which the continuous phase consists of resin containing the vinyl aromatic series polymer obtained by the anionic polymerization method which is the component (A) used for this invention Nucleus alkylation styrene [like styrene or O-methyl styrene] whose continuous phase is, Independent or the polymers which are obtained by carrying out the polymerization of two or more sorts of vinyl aromatic series monomers, such as nucleus halogenation styrene like alpha-alkylation styrene like alpha methyl styrene and mono-KURORU styrene, constitute a resin continuous phase. And the polymer component obtained by the anionic polymerization method in the polymer contains, and the styrene system polymer of the rubber reinforcement which the rubber-like polymer is distributing by the shape of a particle as a dispersed phase is said.

[0009] The vinyl aromatic series polymer obtained by the anionic polymerization method used for this invention is a polymer obtained by carrying out the polymerization of the monomers of the above-mentioned styrene system according to an anionic polymerization catalyst, for example, alkyl lithium. The polymerization initiation reaction of anionic polymerization is quick, and the mono dispersion polymer with which chain length gathered is easy to be obtained. Usually, it is possible to be in the living condition which the active metal lithium combined with the polymer end, and to build the star type polymer which has branching structure by making it react with a polyfunctional low molecular weight compound using this activity end. The polymer of the linear structure acquired from the vinyl aromatic series monomer built with these anionic polymerization and the polymer of a stellate pattern are used for this invention.

[0010] It is the branching vinyl aromatic series polymer of the structure indicated to be the vinyl aromatic series polymer component of the letter structure of branching said to this invention to a bottom type.

M-(P)_n (M expresses among a formula the branching nucleus of multifunctional-compound residue or polyvinyl aromatic compound residue, and the number of the vinyl aromatic series polymer P with which P is the integer of 3-8, and has combined a vinyl aromatic series polymer and n in M)

Although the number of the arms of the polystyrene of the letter of branching of this invention is 3-8 range, 3-6 pieces are 3-4 pieces still more preferably preferably.

[0011] The content of the vinyl aromatic series polymer obtained by the anionic polymerization method in the vinyl aromatic series polymer which makes a continuous phase is 5 % of the weight or more, and is 20 % of the weight or more still more preferably 10% of the weight or more preferably.

[0012] As for the vinyl aromatic series polymer obtained by the anionic polymerization method contained in the continuous phase of the rubber denaturation vinyl aromatic series polymer of this invention, the structure is included for the thing of linear structure, and the thing of the above-mentioned branching radial structure. The greatest description of especially the thing of linear structure is a narrow thing in molecular weight distribution. Unlike the thing of a radical polymerization method usual in the vinyl aromatic series polymer obtained by the anionic polymerization method, the polymer near mono dispersion is easy to be obtained. for this reason, physical properties -- a bad influence -- ***** -- it is possible to achieve low-molecular-weight-ization of the whole resin continuous phase, without increasing these components, in there being neither an extreme low molecular weight constituent nor a component like oligomer, therefore blending with HIPS of a radical polymerization and introducing the polymer component by anionic polymerization into a resin continuous phase.

[0013] Moreover, the constituent of this invention is a fire-resistant resin constituent, and effectiveness is accepted also from on the fire-resistant engine performance in which it is hard to be dropped at the time of a combustion test when flameproofing of the HIPS with few low molecular weight constituents extreme like **** and oligomer components is carried out.

[0014] HIPS which contains the vinyl aromatic series polymer obtained by the anionic polymerization method of this invention in a continuous phase may adopt what kind of how to make. For example, the approach of blending the vinyl aromatic series polymer of the mono dispersion linear structure compounded by the anionic polymerization method to the usual HIPS. Branching furthermore compounded with the coupling process of anionic polymerization, the approach of blending a radial mold vinyl aromatic series polymer, etc. are mentioned.

[0015] The ratio (molecular-weight-distribution Mw/Mn) of the weight average molecular weight by the gel permeation chromatography differential refractive-index method (it is also called a PGC-RI system) and number average molecular weight is 2.0 or less thing, and the vinyl aromatic series polymer of the linear structure acquired

according to the anionic polymerization used for this invention has weight average molecular weight in the range of 50,000 - 200,000. When molecular weight distribution (M_w/M_n) exceed 2.0, it is the inclination for the mono dispersion nature which is the description of anionic polymerization to be lost, when weight average molecular weight does not fulfill 50,000, the mechanical strengths of resin tend to run short, and in exceeding 200,000, it becomes the inclination for the fluidity which is the description of this invention to be lost.

[0016] The letter vinyl aromatic series polymer of branching of the anionic polymerization of this invention requires that the ratio of the weight average molecular weight M_wL by GPC-light scattering measurement and the apparent-mass average molecular weight M_wR by the GPC-RI system should be 1.2 or more preferably 1.10 or more in the analysis by the gel permeation chromatography (Following GPC and brief sketch) of the continuous phase of the below-mentioned HIPS resin. the degree of the letter vinyl aromatic series polymer of branching -- increasing -- ** -- although a M_wL/M_wR value increases even if the content of the branched polymer which is not is the same -- the case of this invention -- a degree -- at most -- it is eight branching and M_wL/M_wR is four or less preferably five or less from this. the GPC light scattering measurement of the continuous phase of HIPS of the (A) component of this invention -- a basis -- **** weight average molecular weight is in the range of 120,000-500,000 -- desirable -- more -- desirable -- 150,000-300,000 -- it is the range of 150,000-250,000 still more preferably.

[0017] When compounding the letter vinyl aromatic series polymer of branching of the component (A) of this invention with anionic polymerization coupling process, it usually becomes mixture, such as a polymer, at a non-coupling object, a dimer, and a trimer pan. For this reason, even if molecular weight distribution use that with which 1.5 or less chain length gathered as a polymer before coupling, molecular weight distribution tend to spread after a coupling reaction. Therefore, what is necessary is for the range of the molecular weight distribution of the letter vinyl aromatic series polymer of branching of this invention just to be 1.0-3.0. In the case of the letter vinyl aromatic series polymer of branching, molecular weight distribution spread by the coupling reaction, but since a ***** low molecular weight constituent and an oligomer component do not increase a bad influence to physical properties with [the molecular weight distribution of the polymer before coupling] 1.5 [or less], molecular weight distribution may be large to some extent.

[0018] As for the rubber-like polymer which accomplishes the dispersed phase of the (A) component of this invention, the glass transition temperature says a thing -30 degrees C or less. As an example, diene system polymers, such as polybutadiene, a styrene butadiene rubber (SBR), and acrylonitrile-butadiene rubber (NBR), ethylene-propylene-diene rubber (EPDM), acrylic rubber, etc. can be mentioned. Moreover, as polybutadiene rubber, high cis polybutadiene rubber and low cis polybutadiene rubber can be used suitably. The further above-mentioned polybutadiene rubber and the thing to which SBR and NBR hydrogenated a part or all of the partial saturation duplex association are also used.

[0019] Although adjustment of HIPS which accomplishes a part of above-mentioned (A) component is generally obtained by carrying out the radical polymerization of the aforementioned vinyl aromatic series monomer under massive, massive and suspension, or an emulsion-polymerization condition to the bottom of existence of the above-mentioned rubber-like polymer, the approach by the bulk polymerization is excellent in economical efficiency. In addition, when based on a bulk polymerization, ethylbenzene and toluene which are a little inert solvent may be added. The dispersed phase of the structure where a part of vinyl aromatic series monomer carried out the graft to the perimeter of a rubber-like polymer particle by the above-mentioned all directions method by carrying out the polymerization of the vinyl aromatic series monomer to the bottom of existence of a rubber-like polymer, and the particle of some vinyl aromatic series polymers was included inside the rubber-like polymer particle is formed.

[0020] It can dissolve in the good solvent of the vinyl aromatic series polymer which constitutes the continuous phase of a rubber denaturation vinyl aromatic series resin constituent, for example, a methyl ethyl ketone, and judgment extraction of the dispersed phase can be carried out by performing centrifugal separation actuation. furthermore, the mean particle diameter of the dispersed phase which the rubber-like polymer of the (A) component accomplishes -- a law -- according to a method, it is adjusted to the range of 0.1-4.0 micrometers. The range of more desirable particle diameter is 0.4-3.0 micrometers. Moreover, the swelling index (SwellingIndex) to the toluene used as the standard of the degree of cross linking of a dispersed phase particle is adjusted to the range of 6-14.

[0021] The letter vinyl aromatic series polymer of branching by the anionic polymerization method included in the continuous phase of the (A) component of this invention can be efficiently built for example, with anionic polymerization coupling process. It can obtain by specifically carrying out the polymerization of said vinyl aromatic series monomer in a hydrocarbon solvent using an organolithium compound, and carrying out the coupling reaction of the activity piece end vinyl aromatic series polymer obtained with a multifunctional compound. As an organolithium compound of the above-mentioned approach, n-propyl lithium, an iso-propyl lithium, n-butyl lithium, iso-butyl lithium, sec-butyl lithium, tert-butyl lithium, a phenyl lithium, etc. can be raised.

[0022] Moreover, the multifunctional compound used for a coupling reaction is a low molecular weight compound which has 3-8 functional groups which react with an activity lithium end and can form association. As an example of these low molecular weight compounds, the Pori halogenated compound, the Pori epoxy compound, a polycarboxylic acid ester compound, the poly ketone compound, a polycarboxylic acid anhydride, etc. can be raised. Specifically, they are silicon tetra-chloride, JI (TORIKUROROSHIRIRIRU) ethane, 1 and 3, 5-TORIBUROMO benzene, methyl TORIKURORO tin, epoxidized soybean oil, tetraglycidyl ether 1, a 3-bis-aminomethyl cyclohexane, oxalic acid dimethyl, trimellitic acid tree 2-ethylhexyl, pyromellitic acid tetramethyl, 2, 3-JIASETO nitril cyclohexanone, pyromellitic acid 2 anhydride, etc..

[0023] Said lithium compound is [as opposed to / in case the above-mentioned anionic polymerization is carried out / the vinyl aromatic series monomer 100 weight section] 0.01 - 1.0 weight *****. Moreover, the above-mentioned multifunctional compound carries out equivalent addition 0.5 to 1.5 times, and is made to react to an organic lithium. A reaction advances promptly and is usually completed in several 10 minutes from several minutes. A cyclohexane, n-hexane, benzene, toluene, ethylbenzene, THF, etc. are used as the above-mentioned reaction solvent. As reaction temperature which carries out the above-mentioned anionic polymerization, it carries out in -30-120 degrees C. Moreover, although polymerization time amount is based also on the solvent to be used or polymerization temperature, it is usually several seconds - several hours.

[0024] The vinyl aromatic series polymer of many branching is compoundable by using an organolithium compound for an initiator, carrying out the polymerization of the vinyl aromatic series monomer in a hydrocarbon solvent apart from the above-mentioned coupling reaction, adding a small amount of polyfunctional vinyl aromatic series monomer (for example, divinylbenzene) as a polymerization initiator, and carrying out the polymerization of the piece end activity vinyl aromatic series polymer which exists in the state of after [a polymerization conclusion] living. The range of the rate of the polyfunctional monomer added in this approach is 0.1-1.0 to an organic lithium in a mole ratio. By this approach, the branched polymer near a star type polymer of molecular weight distribution is got by the real target of a little large many branching.

[0025] Next, the analysis approach of the letter vinyl aromatic series polymer of branching used by this invention is explained. It is the molecular weight by which ***** count is carried out at the elution time amount and the calibration curve of the relation of molecular weight which were created using the mono dispersion polystyrene which classified styrene resin with molecule size, detected styrene resin concentration using the concentration detector, for example, a differential refractive index detector, and was manufactured according to anionic polymerization on the other hand in measurement of the molecular weight of common styrene resin by the gel permeation chromatography. However, since the polymer which has branching flows out late round [a chain / tend] in a GPC solvent, the molecular weight measured with the above-mentioned GPC differential refractive index detector gives measured value smaller than actual molecular weight.

[0026] It carries out because it is in the analysis of the letter polystyrene of branching of this invention with both GPC-light scattering measurement and a GPC differential refractive-index method. if light is hit to a solution with GPC-light scattering measurement -- the solute in a solution -- a basis -- fluctuation by the scattered light of ***** is measured. As for this fluctuation, fluctuation serves as size, so that a solute molecule is a macromolecule owing to the thermal motion of a solute molecule. Extent of this fluctuation is observed with the dilute solution, and the principle of the determination of molecular weight by light scattering measurement (GPCALLS law) measures molecular size. In GPC-light scattering measurement, if it is the same molecular weight, even if it is not based on molecule size, but elution locations differ, the same molecular weight is given.

[0027] Whenever [branching] is called for from the jump of molecular weight by measuring MwL by the GPC-light scattering measurement of the polymer which is made to put in and carry out the coupling reaction of the coupling agent to the prepolymer and it which carried out the polymerization with butyl lithium by anionic polymerization, and is obtained, respectively. The sample to which the blend ratio of branched polymer and a linear polymer was changed using the linear polydisperse polymer of the radical polymerization considered that linear mono dispersion polymer ** of whenever [branching], the branched polymer of molecular weight known, and anionic polymerization does not almost have branching is adjusted, and MwR by MwL and the GPC-RI system by GPC-light scattering measurement is measured. Since it becomes such a big value that there are many branching components in a polymer, MwL/MwR serves as an index which shows the amount of the polymer component of branching in a sample.

[0028] A ***** calibration curve can be created to weight % of the branched polymer in a blend object, and the value of MwL/MwR. It is possible to get to know the concentration of the branched polymer in a strange sample using this calibration curve. A sample is dissolved using the good solvent of polymers, such as MEK, as analytical method from a fire-resistant resin constituent, a part for the insoluble solution of minerals, such as gel in a constituent and an antimony

trioxide, etc. is removed by centrifugal separation, solvents, such as alcohol, are used for extractives, a flame retarder and a polymer are separated, and the quantum of a branching component can do this polymer by carrying out the above-mentioned GPC analysis.

[0029] the flame retarder used as a (B) component of this invention -- a halogen series flame retardant -- and -- or a phosphorus series flame retardant is said and what contains antimony oxide if needed is said. As a halogen series flame retardant used for this invention, a halogenation bisphenol, an aromatic series halogenated compound, a halogenation polycarbonate, a halogenated-aromatics vinyl system polymer, halogenation SHIANU rate resin, halogenation polyphenylene ether resin, etc. are mentioned.

[0030] Preferably Deca bromine diphenyloxide, the oligomer of tetra-bromine bisphenol A, Bromine-ized bisphenol system phenoxy resin, a bromine-ized bisphenol system polycarbonate, bromine-ized polystyrene, bromine-ized bridge formation polystyrene, etc. -- it is -- as the concrete example of halogenation bisphenols -- a jib -- ROM bisphenol A -- Tetra-bromine bisphenol A, the dichlorobis phenol A, tetra-chloro bisphenol A, a jib -- the ROM bisphenol F, the tetra-bromine bisphenol F, the dichlorobis phenol F, the tetra-chloro bisphenol F, and a jib -- the ROM bisphenol S, the tetra-bromine bisphenol S, the dichlorobis phenol S, the tetra-chloro bisphenol S, etc. are mentioned.

[0031] The organic phosphorous compounds used for this invention are a phosphine, phosphine oxide, a BIHOSU fin, phosphonium salt, phosphinate, phosphoric ester, phosphite, etc. They are more specifically triphenyl phosphate, methyl neopentyl phosphate, pentaerythritoldiethyldiphosphite, a methyl neopentyl FOSU fight, a phenyl neopentyl FOSU fight, pentaerythritol JIFENIRUJI phosphate, JISHIKURO pentyl hypo phosphate, dineopentyl hypophosphite, a phenyl pyrocatechol FOSU fight, an ethyl pyrocatechol FOSU fight, and JIPIRO catechol HAIPOJI phosphate.

[0032] Aromatic series system mono-phosphoric ester and aromatic series system condensed-phosphoric-acid ester are desirable especially as an organic phosphorous compound. Also in phosphoric ester, as aromatic series system mono-phosphoric ester, it is desirable in triphenyl phosphate and tricresyl phosphate **, and concomitant use of aromatic series system mono-phosphoric ester and aromatic series system condensed-phosphoric-acid ester is [from / after that volatility-proof shock resistance, thermal resistance, and a fluidity balance] desirable.

[0033] The antimony oxide used if needed as a (B) component of this invention is used when using a halogen series flame retardant as a (B) component. Antimony oxide acts effectively as a fire-resistant assistant, when a halogen-containing compound is used as a flame retarder. As antimony oxide, they are an antimony trioxide, antimony tetroxide, and antimony pentoxide. Antimony oxide is added five to 50% of the weight to a halogen series flame retardant.

[0034] This invention has not prescribed especially the fire-resistant engine performance or the flame resistance ability itself of a fire-resistant resin constituent. By making more than the amount of specification of the vinyl aromatic series polymer component by the anionic polymerization method contain as a resin matrix component, the effectiveness of this invention has the few falls of the physical properties which pose a problem by performing flameproofing processing, and is in the point that the fire-resistant resin constituent which is excellent in the balance of a fluidity and physical properties as a result is obtained. That is, it responds to the amount of the flame retarder to add, and is vertical of the flame resistance trial specification of UL94. It is possible to make and divide the presentation to which it is satisfied with the burning method of 94V-0 (under non-**), 94V-1 (being un-dropped), and 94V-2 (dropping), and also when it is any, the fire-resistant resin constituent which was able to balance the fluidity and the mechanical strength is obtained.

[0035] (A) Well-known equipment, for example, a kneader, a Banbury mixer, and ***** carry out melting kneading of the mixing of a component and the (B) component with a twin screw extruder etc. To a fire-resistant resin constituent, additives, such as stabilizers, such as a higher fatty acid, a higher-fatty-acid metal salt, poly dimethylsiloxane, and a hindered phenol, a pigment, a plasticizer, and an antistatic agent, can be added if needed.

[0036]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although an example explains this invention in more detail, these do not restrict the range of this invention at all. The measurement in ****, an example, and the example of a comparison followed the approach of describing below.

(1) It measured at 23 degrees C by the approach based on Izod impact test ASTM-D256.

(A V notch, 1/8 inch test piece)

(2) It measured by the approach based on BIKATTO softening temperature ASTM-D1525, and considered as the heat-resistant scale.

(3) It measured by the approach based on ASTM-D1238 as an index of a melt flow rate (MFR) fluidity. It asked from the amount of extrusion per 10 minutes (g / 10 minutes) on 5kg of loads, and conditions with a melting temperature of 200 degrees C.

[0037] (4) The VB (vertical burning) method based on evaluation UL-94 which are fire retardancy estimates (1/8 inch test piece).

(5) It measured by 5 degrees of diffusion angles, light source: 5mw (helium-Ne laser), the temperature of 38 degrees C, the solvent tetrahydrofuran, sample concentration 0.1 wt/v%, and sampling pitches 1/0.4 (time/second), using the TOSOH CORP. make (HLC-8020, differential refractive index detector internal organs), a company separation column (three TSKgel-GMHXL being used), and a company light-scattering detector (LS-8000) as an analysis GPC chromatograph of measurement of molecular weight, and the letter vinyl aromatic series polymer of branching.

[0038] Each component used in an example and the example of a comparison used what was adjusted in the following examples of reference.

The example 1 (adjustment of radical polymerization rubber denaturation polystyrene A1) of reference Polybutadiene (the Nippon Zeon Co., Ltd. make, NIPORU 1220SL) was dissolved in styrene, and ethylbenzene and the polymerization undiluted solution of the following presentation of t-butylperoxyisopropylcarbonate on the little **** and last target were prepared. (Unit: Weight section)

- Polybutadiene 9.8 and styrene 76.8 and ethylbenzene 13.0 and t-butylperoxyisopropylcarbonate 0.04 and alpha-methyl-styrene dimer 0.02 and poly dimethylsiloxane 0.10 [0039] Each content volume sent the above-mentioned polymerization undiluted solution continuously at 2.2l. / hr to 3 tub type reaction machine with an agitator which is 6.2l. Reaction inside-of-a-plane temperature was adjusted so that the solid content concentration of the first reaction machine outlet might become 38% of the weight. Furthermore, the solid content concentration of the third reaction machine outlet controlled the reaction machine internal temperature to become 80% of the weight. Subsequently, it sent into the devolatilizer under 230 degrees C and a vacuum, unreacted styrene and ethylbenzene were removed, it corned with the extruder, and the rubber denaturation polystyrene A1 of a pellet type was obtained. The rate of the polybutadiene in A1 was 12.3 % of the weight. The dispersed phase weight found from a part for the insoluble solution of the methyl ethyl ketone of A1 was 30 % of the weight, and the continuous phase was 70 % of the weight. Moreover, the weight average molecular weight and number average molecular weight of a continuous phase which were calculated from GPC of methyl-ethyl-ketone extractives were 220,000 and 81,000, respectively. The mean particle diameter of a **** dispersed phase was 1.5 micrometers, and the swelling index to toluene was 9.5.

[0040] The example 2 (adjustment of the letter polystyrene B1 of branching, and B-2) of reference The brewing internal temperature was controlled for styrene 7.0kg and cyclohexane 35kg at 55 degrees C in the autoclave with an induction agitator which carried out the nitrogen purge. Agitating at high speed, 10%THF solution containing n-butyl lithium 12.6g was driven in, and the reaction was started. The reaction-after 5 minutes machine internal temperature rose at 87 degrees C. Carried out the little sampling of the reaction mixture, it was made to precipitate in a methanol, and the reaction was stopped. The weight average molecular weight of pre BORIMA before a coupling reaction was 54,000, number average molecular weight was 52,000, and it was Mw/Mn=1.038. Subsequently, as a coupling agent, 20%THF solution containing tetraglycidyl ether 1 and 16g (it outlines Following TED.) of 3-bis-aminomethyl cyclohexanes was driven in, and the coupling reaction was started. The reaction machine internal temperature was controlled at 70 degrees C, and the coupling reaction was performed for 20 minutes. Reaction mixture was taken out in a lot of methanols, and the letter polystyrene B1 of branching was collected. GPC of this thing to weight average molecular weight was 137,000, and number average molecular weight was 110,000.

[0041] The GPC chart was as having been shown in drawing 1, and was 2 crest distribution of the low-molecular-weight polymer of non-coupling in part with the coupling polymer which carried out macromolecule quantification by TED coupling. The weight average molecular weight of the amount component of macromolecules was 155,000, and since the weight average molecular weight of a low-molecular non-coupling component was 54,000, it was checked that the polystyrene of trifurcation structure had been obtained by TED coupling. The reason the polymer of trifurcation is formed of TED of **** 4 functionality is considered because the polystyrene of end activity cannot react to the 4th epoxy group easily because of steric hindrance. The content of trifurcation HORIMA was 87 % of the weight from the surface ratio of the chromatogram of a macromolecule component and a low-molecular component.

[0042] By adjusting the amount of placing of n-butyl lithium which is a polymerization catalyst like the example 2 of reference, that to which the weight average molecular weight of the prepolymer before coupling was changed was adjusted, and trifurcation polymer B-2 from which the coupling reaction by TED is performed and molecular weight differs was obtained. The branching result and melt flow rate of B-2 are described in Table 1.

[0043] The example 3 (adjustment of the letter polystyrene B3 of 4 branching, and B4) of reference Cyclohexane 6kg and a styrene monomer 1.0kg brewing ** internal temperature were controlled at 55 degrees C to the autoclave which carried out the nitrogen purge. Subsequently, 10%THF solution containing n-butyl lithium 1.57g was driven in, and the polymerization was started. The reaction-after 5 minutes machine internal temperature rose at 83

degrees C. After continuing a reaction for 20 minutes, a part of reaction mixture was sampled, and GPC measurement was carried out. The weight average molecular weight of this thing was 67,400. Subsequently, 20%THF solution containing JI (TORIKUROROSHIRIRIRU) ethane 0.82g was driven in, and the coupling reaction of the internal temperature was controlled and carried out to 70 degrees C for 20 minutes. It processed like the example 2 of reference, and the letter polystyrene B3 of branching was obtained. The weight average molecular weight of Mw of this thing was 272,000, and non-coupling was a trace. Mw/Mn of this thing is 1.05, is polystyrene of 4 branching structures near mono dispersion, and is *****. The reason the polystyrene of 4 branching structures was obtained using the coupling agent of six organic functions is also considered very much for being hard to react by steric hindrance like the time of using TED for a coupling agent beyond 4 branching structures.

[0044] The 6kg cyclohexane and the 1.0kg styrene monomer were made to react using the charge of brewing n-butyl lithium 1.5 times, and JI (TORIKUROROSHIRIRIRU) ethane 1.1g was made to use and react to a coupling agent like the polymer of B3. Polystyrene B4 of 4 branching structures of front [coupling] polymer weight-average-molecular-weight 49,400 and weight-average-molecular-weight 202,000 after coupling was obtained.

[0045] The example 4 (adjustment of linear mono dispersion polystyrene L1 and L2) of reference Cyclohexane 6.0kg and a styrene monomer 1.0kg brewing internal temperature were made the autoclave at 40 degrees C. Subsequently, 20% cyclohexane solution which contains n-butyl lithium 0.52g as a polymerization initiator was driven in, agitating violently. The after [5 minutes] internal temperature rose at 65 degrees C. Churning was continued for after [exoergic termination] 20 minutes, subsequently to a lot of methanols reaction mixture was opened, and linear polystyrene L1 was obtained. The weight average molecular weight Mw of L1 was 205,000, and Mw/Mn was 1.02. Similarly, only the addition of n-butyl lithium was set to 0.90g, and Mw132,000 and the linear polystyrene L2 near the mono dispersion of Mw/Mn=1.08 were obtained.

[0046] The example 5 (adjustment of linear polydispersed polystyrene L3 and L4) of reference The polymerization undiluted solution which becomes 3 tub type reaction machine used for adjustment of rubber denaturation polystyrene A1 from styrene and ethylbenzene was sent continuously, and linear mold polystyrene and L3 were obtained by thermal polymerization initiation. An analysis result and the value of a melt flow rate are shown in Table 1. On the other hand, the polymerization undiluted solution which becomes a complete-mixing mold reaction machine from styrene, ethylbenzene, an alpha-methyl-styrene dimer, and t-butylperoxyisopropylcarbonate was sent continuously, and linear mold polystyrene and L4 were obtained. An analysis result and the value of a melt flow rate are shown in Table 1.

Bromine-ized epoxy resin: F55 bromine content 59.0wt% made from Asahi Tiba [0047]

[Table 1]

表 1

ポリスチレン サンプル	重量平均分子量 Mw × 10 ⁴	数平均分子量 Mn × 10 ⁴	分子量分布 Mw/Mn	*メルトフローレート (g/10min)
B1 アニオン3分枝	13.7	11.0	1.24	44.6
B2 アニオン3分枝	15.2	12.5	1.23	32.1
B3 アニオン4分枝	27.2	25.9	1.05	14.0
B4 アニオン4分枝	20.2	18.5	1.09	25.2
L1 アニオン直鎖	20.5	20.1	1.02	3.4
L2 アニオン直鎖	13.2	12.2	1.08	20.2
L3 ラジカル直鎖	18.0	8.61	2.09	9.0
L4 ラジカル直鎖	25.0	11.3	2.21	2.5

*ISO-R1133に準拠
(200℃、5kg荷重)

[0048] The example 6 (quantum of the letter vinyl aromatic series polymer of branching) of reference TED was used for the coupling agent like the example 2 of reference in order to perform the quantum of the letter PS of branching in a polymer sample, and MwL198,000 and the trifurcation mono dispersion polymer (B-7) of Mw/Mn=1.09 were adjusted. MwL207,000 with near B-7 and molecular weight and the polydispersed polystyrene

Asahi Chemical polystyrene GP680 of marketing of Mw/Mn=2.00 are used, and it is B-7/(B-7+680) x102. It is made to dissolve in THF at a rate of 0, 5, 10, 30, and 50,100. GPCLALLS, MwLMwR is measured using GPCR1, respectively and it is MwL/MwR to an axis of abscissa in an axis of ordinate B-7/(B-7+680) x102 It took, the calibration curve was created and drawing 2 was obtained. (The reason using a trifurcation polymer is because it becomes smaller than the case where a trifurcation polymer uses a polymer with many other degrees to the value of MwL/MwR with few [therefore] degrees most in this invention here) .

[0049]

[Example]

The radical polymerization rubber denaturation polystyrene A1 adjusted in examples 1-8 and the example 1 of a comparison - the example 1 of 2 reference, the polystyrene adjusted in the example of reference, and a flame retarder were blended by the presentation of Table 2, and using the twin screw extruder, melting kneading was carried out, it pelletized, and the fire-resistant resin constituent of this invention was adjusted. Subsequently, the obtained fire-resistant resin constituent was fabricated with the injection molding machine with the resin temperature of 220 degrees C, the test piece was created, and physical properties were evaluated. The evaluation result of each test piece is shown in Table 2.

[0050]

[Table 2]

表 2

実施例、比較例	実 施 例								比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
組成物の名称	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	H 1	H 2
ラジカル重合 ゴ ム 変 性 ポリスチレン	70	70	70	60	70	60	60	60	70	80
B 1 B 2 B 3 B 4 L 1 L 2 L 3 L 4 ビ ニ ル 芳 香 族 重 合 体	30	30	30	40	30	40	40	40	30	40
ゴム変性ビニル 芳香族重合体(A) の連続相の MwL/MwR	1.41	1.4	1.45	1.53	1.04	1.04	1.60	1.60	1.03	1.08
難 燃 剤 (B) ブロム化ポリスチレン (パイロチェック681B) ブロム化エポキシ樹脂	22	22	20	20	20	20	22	17	22	22
トリフェニルホス フェート (TTP)			5	5				5		
Sb ₂ O ₃	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
物 性 評 価 アイゾット衝撃強度 kg・cm/c	7.2	8	7.8	5.8	6.7	4.0	5.8	6.0	6.2	4.3
デュボンドート強度 2mm kgf・c	32	45	22	23	8.2	5.5	28	25	10.0	5.1
MFR g/10 min	53.0	47.0	28.0	32.0	8.8	15.3	54	62	6.5	3.8
UL94 vertical burning法	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[0051]

[Effect of the Invention] The fire-resistant resin constituent of this invention which contains the vinyl aromatic series resinous principle by the anionic polymerization method in a resin matrix has **** profit and fire retardancy which were shown in the example and the example of a comparison, and is excellent in the balance of a fluidity and a

mechanical strength. The constituent of this invention is suitable for household-electric-appliances components, OA machine vessel part article, etc. of which fire retardancy is required, and the role played in these industrial worlds is large.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The fire-resistant resin constituent characterized by consisting of the rubber denaturation vinyl aromatic series polymer 99 with which the continuous phase consists of resin containing the vinyl aromatic series polymer obtained according to component (A) anionic polymerization - the 50 weight sections, and the component (B) flame retarder 1 - 50 weight sections.

[Claim 2] The fire-resistant resin constituent according to claim 1 whose vinyl aromatic series polymer obtained according to the anionic polymerization of a component (A) is a vinyl aromatic series polymer of the linear structure where the ratio of the weight average molecular weight by the gel permeation chromatography differential refractive-index method and number average molecular weight is 2.0 or less, and weight average molecular weight is 50,000 - 200,000.

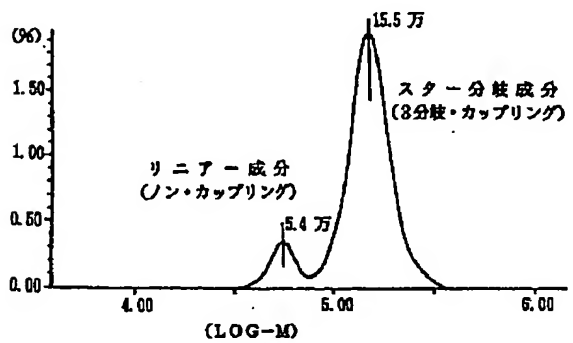

[Claim 3] The fire-resistant resin constituent according to claim 1 whose ratio of the weight average molecular weight M_w according [the vinyl aromatic series polymer obtained according to the anionic polymerization of a component (A)] to gel permeation chromatography light scattering measurement and the weight average molecular weight M_w by the gel permeation chromatography differential refractive-index method is 5.0 or less or more 1.10 letter vinyl aromatic series polymer of branching.

[Claim 4] For the branch polymer P, 120,000-500,000, and a molecular weight distribution (M_w/M_n) are the fire-resistant resin constituent given [a given molecular weight distribution (M_w/M_n) is the vinyl aromatic series polymer with which the letter vinyl aromatic series polymerization object of branching is the structure shown by the bottom formula, and 1.5 or less chain length gathered] in claim 3 term given weight average molecular weight is the letter vinyl aromatic series polymer of branching of 1.0-3.0.

M-(P) n (M expresses among a formula the branching nucleus of polyfunctional residue or polyvinyl aromatic compound residue, and the number of the vinyl aromatic series polymer with which P is the integer of 3-8, and has combined a vinyl aromatic series polymer and n with M)

[Claim 5] The fire-resistant resin constituent according to claim 1 to 4 whose flame retarders of a component (B) are a halogen series flame retardant, a halogen series flame retardant, antimony oxide, and a system flame retarder that is not stretched again.

[Translation done.]

Drawing selection drawing 1 

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-221574

(43) 公開日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 25/06	LDW		C 0 8 L 25/06	LDW
C 0 8 F 4/48	MFB		C 0 8 F 4/48	MFB
C 0 8 K 3/00	KPV		C 0 8 K 3/00	KPV
5/00	KFW		5/00	KFW
C 0 8 L 51/04	LKY		C 0 8 L 51/04	LKY
審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 10 頁)				

(21) 出願番号 特願平3-207657

(22) 出願日 平成8年(1996)7月19日

(31) 優先権主張番号 特願平7-346268

(32) 優先日 平7(1995)12月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 水城 隆

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 平山 孝昌

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 野崎 鉄也

(54) 【発明の名称】 アニオン重合ポリスチレンを含有する難燃樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 難燃性を有し、かつ流動性と耐衝撃強度のバランスに優れたスチレン系難燃樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 成分(A)アニオン重合によって得られるビニル芳香族重合体を含有する樹脂で連続相が構成されているゴム変性ビニル芳香族重合体99～50重量部、及び成分(B)難燃剤1～50重量部なることを特徴とする難燃樹脂組成物。

(2)

特開平9-221574

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 成分(A)アニオン重合によって得られるビニル芳香族重合体を含有する樹脂で連続相が構成されているゴム変性ビニル芳香族重合体99～50重量部、及び成分(B)難燃剤1～50重量部からなることを特徴とする難燃樹脂組成物。

【請求項2】 成分(A)のアニオン重合によって得られるビニル芳香族重合体が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー示差屈折率法による重量平均分子量と数平均分子量の比が2.0以下であり、重量平均分子量が5.0万～20.0万であるリニア構造のビニル芳香族重合体である請求項1記載の難燃樹脂組成物。

【請求項3】 成分(A)のアニオン重合によって得られるビニル芳香族重合体が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー光散乱法による重量平均分子量MwLとゲルパーミエーションクロマトグラフィー示差屈折率法による重量平均分子量MwRの比が1.10以上5.0以下の分岐状ビニル芳香族重合体である請求項1記載の難燃樹脂組成物。

【請求項4】 分岐状ビニル芳香族重合物が、下式で示される構造であり、枝ポリマーPは分子量分布(Mw/Mn)が1.5以下の鎖長のそろったビニル芳香族重合体であり、重量平均分子量が12万～50万、分子量分布(Mw/Mn)が1.0～3.0の分岐状ビニル芳香族重合体である請求項3項記載の難燃樹脂組成物。

$$M-(P)_n$$

(式中、Mは多官能残基またはポリビニル芳香族化合物残基の分岐核、Pはビニル芳香族重合体、nは3～8の整数でありMに結合しているビニル芳香族重合体の本数をあらわす)

【請求項5】 成分(B)の難燃剤がハロゲン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤及び酸化アンチモン及び又はりん系難燃剤である請求項1～4のいずれかに記載の難燃樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は流動性と耐衝撃強度のバランスに優れたスチレン系難燃樹脂組成物に関し、難燃性を要求される種々の成形品、例えば家電製品、OA機械、自動車部品などの成形材料として利用出来るスチレン系難燃樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 スチレン系樹脂は加工性及び種々の物性に優れた安価な成形材料として広く工業的に利用されている。とりわけ家電機器分野の成形材料用途において難燃性の要求が高く、スチレン系樹脂の難燃化技術も多数出願されている。例えばハロゲン系難燃剤と酸化アンチモンの組み合わせ(特開平1-182342号公報)、

2

フェニルエーテルとハロゲン化ビスフェノール型ポリカーボネートオリゴマーの併用で三酸化アンチモンを特定量配合する方法(特開昭58-65741公報)等が挙げられる。

【0003】 しかしながら、これらの方法によりポリスチレン系樹脂を難燃化すると物性の低下特に耐衝撃強度の顕著な低下を招いたり、用いる難燃剤によっては、流動性が極度に悪化したりするために耐衝撃性と流動性のバランスにすぐれた難燃樹脂組成物が望まれていた。加えるに近年家電製品は大型化、薄肉化の要請が高まり、これらの要望を満たすために樹脂の機械強度の向上と高流動化が求められている。樹脂の高流動化を達成するために一般的に用いられるミネラルオイルなどの可塑剤を添加する方法は難燃性を低下させると同時に燃焼時の溶融滴下をおこし易くする。

【0004】 例えばワイド型大型テレビ(28、32、36インチ)の低圧で射出成形可能なハウジング材料に要求される、高流動(MFR30g/10min以上)のUL94V-0の規格で規定する難燃成形材料を、通常のハイインパクトポリスチレン、高流動性ポリスチレン、難燃剤としてブロム化エポキシ樹脂、流動性改良剤としてパラフィン系ミネラルオイル等を用いて合成しようとする要求される流動性を満足するためには、ミネラルオイルを樹脂部100重量部に対して4～6重量部以上加える必要がある。多量のミネラルオイルの添加は当然大幅な耐熱性の低下をまねき、樹脂の機械的強度の低下をもたらす。

【0005】 更に難燃性に関するUL94 vertical burningテストにおいては、この材料は燃焼時滴下がひどくV-0規格の難燃性能は達成が難しく、したがってミネラルオイルなどの可塑剤の添加により樹脂の流動性を改良しようとする方法には限界がある。また樹脂の高流動化をはかる目的で樹脂マトリックスの低分子量化をはかる方法がとられるが、この方法は樹脂の機械的強度低下を招くために樹脂組成物の機械的強度と流動性のバランスをとることが非常に難しくなり、この樹脂を難燃化すると更に脆くなるためにこの方法も実用的でない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は高流動性を有しながら高耐衝撃性のスチレン系の樹脂を開発し、なおかつ難燃化後も高度の流動性と耐衝撃強度を保持する難燃樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等はゴム変性ビニル芳香族重合体(以下HIPSと略記)が、そのマトリックスの一部にアニオン重合法によって得られるポリスチレンを一定量以上含有する場合に、きわめて高い流

(3)

特開平9-221574

3

流動性と高耐衝撃性が高いレベルで保持されることを見だし、本発明を完成した。

【0008】以下更に詳しく本発明を説明する。本発明に用いられる成分(A)であるアニオン重合法によって得られるビニル芳香族重合体を含有する樹脂で連続相が構成されているゴム変性ビニル芳香族重合体とは、連続相がスチレンや0-メチルスチレンのような核アルキル置換スチレン、 α -メチルスチレンのような α -アルキル置換スチレン、モノクロルスチレンのような核ハロゲン置換スチレンなどの単独もしくは2種以上のビニル芳香族単置体を重合して得られる重合体が樹脂連続相を構成し、かつその重合体中にアニオン重合法によって得られる重合体成分が含有されていて、ゴム状重合体が分散相として粒子状で分散しているゴム補強のスチレン系重合体をいう。

【0009】本発明に用いられるアニオン重合法によって得られるビニル芳香族重合体とは上記スチレン系のモノマー類をアニオン重合触媒、例えばアルキルリチウム類などにより重合することによって得られる重合体である。アニオン重合は重合開始反応が速く、鎖長のそろった単分散のポリマーが得られやすい。通常ポリマー末端に活性金属リチウムが結合したリビング状態になっていて、この活性末端を利用して多官能低分子置換化合物と反応させることにより分岐構造を有する星型ポリマーをつくるのが可能である。本発明にはこれらアニオン重合でつくられたビニル芳香族単置体から得られるリニア構造の重合体、星形構造の重合体が用いられる。

【0010】本発明にいう分岐状構造のビニル芳香族重合体成分とは下式に示される構造の分岐ビニル芳香族重合体である。

M-(P)。

(式中、Mは多官能化合物残基またはポリビニル芳香族化合物残基の分岐核、Pはビニル芳香族重合体、nは3~8の整数でありMにて結合しているビニル芳香族重合体Pの本数をあらわす)

本発明の分岐状のポリスチレンの腕の数は3~8個の範囲であるが、好ましくは3~6個、更に好ましくは3~4個である。

【0011】連続相をなすビニル芳香族重合体中のアニオン重合法によって得られるビニル芳香族重合体の含有量は5重量%以上であり、好ましくは10重量%以上、更に好ましくは20重量%以上である。

【0012】本発明のゴム変性ビニル芳香族重合体の連続相中に含有されるアニオン重合法によって得られるビニル芳香族重合体は、その構造がリニア構造のもの、及び上記の分岐ラジアル構造のものが含まれる。特にリニア構造のものの最大の特徴は分子量分布で狭いことである。アニオン重合法によって得られるビニル芳香族

4

および極端な低分子置成分やオリゴマーのような成分がなく、したがってラジカル重合のHIPSとブレンドして樹脂連続相中にアニオン重合による重合体成分を導入する場合にはこれら成分を増やすことなく樹脂連続相全体の低分子置化をはかることが可能である。

【0013】また本発明の組成物は難燃樹脂組成物であり、上述のごとく極端な低分子置成分やオリゴマー成分の少ないHIPSは難燃化した際燃焼テスト時滴下しにくいという難燃性能の上からも効果が認められる。

【0014】本発明のアニオン重合法によって得られるビニル芳香族重合体を連続相に含有するHIPSはどのような作り方をしてもかまわない。例えば、通常のHIPSにアニオン重合法で合成した単分散のリニア構造のビニル芳香族重合体をブレンドする方法。さらにはアニオン重合のカップリング法で合成した分岐、ラジアル型ビニル芳香族重合体をブレンドする方法等が挙げられる。

【0015】本発明に用いられるアニオン重合によって得られるリニア構造のビニル芳香族重合体はゲルパーミエーションクロマトグラフィー示差屈折率法(GPC-R法ともいう)による重畳平均分子量と数平均分子量の比(分子量分布 M_w/M_n)が2.0以下のものであり、かつ重畳平均分子量が5.0万~20.0万の範囲にあるものである。分子量分布(M_w/M_n)が2.0を超えるとアニオン重合の特徴である単分散性が失われる傾向であり、重畳平均分子量が5.0万に満たない場合は樹脂の機械的強度が不足する傾向にあり、20万を超える場合には本発明の特徴である流動性が失われる傾向となる。

【0016】本発明のアニオン重合の分岐状ビニル芳香族重合体は後述のHIPS樹脂の連続相のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下GPCと略記)による解析においてGPC-光散乱法による重畳平均分子量 M_wL とGPC-R法による見掛け重畳平均分子量 M_wR の比が1.10以上好ましくは1.2以上であることが必要である。分岐状ビニル芳香族重合体の分岐数が増加するにともない分岐ポリマーの含有量が同一であっても M_wL/M_wR 値は増加するが、本発明の場合分岐数は高々8分岐であり、このことから M_wL/M_wR は5以下好ましくは4以下である。本発明の(A)成分のHIPSの連続相のGPC光散乱法にもとづく重畳平均分子量は12万~50万の範囲にあるのが好ましく、より好ましくは15万~30万、更に好ましくは15万~25万の範囲である。

【0017】アニオン重合カップリング法で本発明の成分(A)の分岐状ビニル芳香族重合体を合成する場合、通常は未カップリング物、2量体、3量体さらには多量体などの混合物となる。このため、カップリング前のホ

(4)

特開平9-221574

5

がる傾向がある。したがって本発明の分岐状ビニル芳香族重合体の分子量分布は1.0~3.0の範囲であればよい。分岐状ビニル芳香族重合体の場合、カップリング反応により分子量分布は広がるが、カップリング前のポリマーの分子量分布が1.5以下であれば物性に悪影響をおよぼす低分子量成分、オリゴマー成分は増加しないために、ある程度分子量分布は広くてもよい。

【0018】本発明の(A)成分の分散相を成すゴム状重合体とは、そのガラス転移温度が-30℃以下のものを言う。具体例としてはポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)などのジエン系重合体、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)、アクリルゴムなどを挙げる事が出来る。またポリブタジエンゴムとしては、ハイスポリブタジエンゴム、ローシスポリブタジエンゴムともに好適に用いることが出来る。さらに上記のポリブタジエンゴム、SBR、NBRはその不飽和2重結合の一部または全部を水素添加したものも用いられる。

【0019】上記(A)成分の一部を成すHIPSの調整は一般には前記のビニル芳香族単量体を上記ゴム状重合体の存在下に、塊状、塊状-懸濁、または乳化重合条件下にラジカル重合することにより得られるが、塊状重合による方法が経済的で優れている。なお塊状重合による場合、少量の不活性溶媒であるエチルベンゼンやトルエンをくわえてもよい。上記の各方法により、ゴム状重合体の存在下にビニル芳香族単量体を重合することにより、ゴム状重合体粒子の周囲にビニル芳香族単量体の一部がグラフトし、かつゴム状重合体粒子の内部に一部のビニル芳香族重合体の粒子が包含された構造の分散相が形成される。

【0020】分散相はゴム変性ビニル芳香族樹脂組成物の連続相を構成するビニル芳香族重合体の良溶媒、例えばメチルエチルケトンに溶解し、遠心分離操作を施すことにより、分別採取することができる。更に(A)成分のゴム状重合体の成す分散相の平均粒子径は、定法に従い0.1~4.0μmの範囲に調整される。より好ましい粒子径の範囲は0.4~3.0μmである。また分散相粒子の架橋度の目安となるトルエンに対する膨潤指数(Swelling index)は6~14の範囲に調整される。

【0021】本発明の(A)成分の連続相中に含まれるアニオン重合法による分岐状ビニル芳香族重合体は例えば、アニオン重合カップリング法によって効率的につくることが可能である。具体的には前記ビニル芳香族単量体を有機リチウム化合物を用いて炭化水素溶媒中で重合し、得られる活性な片末端ビニル芳香族重合体を多官能化合物によりカップリング反応させる事により得ること

6

チルリチウム、iso-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、フェニルリチウムなどをあげることが出来る。

【0022】またカップリング反応に用いられる多官能化合物は、活性リチウム末端と反応して結合を形成し得る官能基を3~8個有する低分子量化合物である。これら低分子量化合物の例としてはポリハロゲン化合物、ポリエポキシ化合物、ポリカルボン酸エステル化合物、ポリケトン化合物、ポリカルボン酸無水物などをあげることが出来る。具体的にはシリコンテトラクロライド、シ(トリクロロシリル)エタン、1,3,5-トリプロモベンゼン、メチルトリクロロ錫、エポキシ化大豆油、テトラグリシジル、3-ビスアミノメチルシクロヘキササン、シュウ酸ジメチル、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、ピロメリット酸テトラメチル、2,3-ジアセトニトリルシクロヘキサノン、ピロメリット酸二無水物などである。

【0023】上記アニオン重合を実施する際、前記リチウム化合物はビニル芳香族単量体100重量部に対して0.01~1.0重量部加えられる。また上記の多官能化合物は有機リチウムに対して0.5~1.5倍当量添加して反応させる。反応は速やかに進行し、通常数分から数10分で完結する。上記反応溶媒としてシクロヘキササン、n-ヘキササン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、THFなどが用いられる。上記アニオン重合を実施する反応温度としては-30~120℃の範囲で実施される。また重合時間は用いる溶媒や重合温度にもよるが通常は数秒~数時間である。

【0024】上記カップリング反応とは別に、有機リチウム化合物を開始剤に用いてビニル芳香族単量体を炭化水素溶媒中で重合し、重合完結後リビング状態で存在する片末端活性ビニル芳香族重合体を、少量の多官能ビニル芳香族単量体(例えばジビニルベンゼン)を重合開始剤として添加し重合することにより、多分岐のビニル芳香族重合体を合成することができる。本方法においては添加する多官能単量体の割合はモル比で有機リチウムに対して0.1~1.0の範囲である。本方法では分子量分布のやや広い多分岐の実質的には星型ポリマーに近い分岐ポリマーが得られる。

【0025】次に本発明で用いる分岐状ビニル芳香族重合体の解析方法について説明する。一般的なスチレン樹脂の分子量の測定においてはゲルパーミューションクロマトグラフィーによりスチレン樹脂を分子サイズにより分別し、濃度検出器例えば示差屈折率検出器を用いてスチレン樹脂濃度を検出し、一方アニオン重合により製造した単分散ポリスチレンを用いて作成した溶出時間と分子量の関係の検量線に基づき計算される分子量である。しかしながら分岐を有するポリマーはGPC溶媒中で分

(5)

特開平9-221574

7

い測定値を与える。

【0026】本発明の分岐状ポリスチレンの解析にはGPC-光散乱法とGPC示差屈折率法の両方を用いることで実施される。GPC-光散乱法とは溶液に光をあてると溶液中の溶質にもとずいた光の散乱光によるゆらぎを測定する。このゆらぎは溶質分子の熱運動が原因で溶質分子が高分子であるほどゆらぎが大となる。希薄溶液でこのゆらぎの程度を観察して分子の大きさを測定するのが光散乱法（GPC-LALLS法）による分子重量測定の方法である。GPC-光散乱法では分子サイズによらず同じ分子重量であれば溶出位置が異なっても同一分子重量を与える。

【0027】アニオン重合でブチリチウムにより重合したポリマー及びそれにカップリング剤を入れ、カップリング反応させて得られるポリマーのGPC-光散乱法によるMwLをそれぞれ測定することにより分子重量のジャンプから分岐度が求められる。分岐度と分子重量既知の分岐ポリマーとアニオン重合のリニア単分散ポリマー又は分岐がほとんどないと考えられるラジカル重合のリニア多分散ポリマーを用いて分岐ポリマーとリニアポリマーのブレンド比を変化させたサンプルを調整し、GPC-光散乱法によるMwLとGPC-R法によるMwRを測定する。MwL/MwRはポリマー中の分岐成分が多いほど大きな値となるために、サンプル中の分岐のポリマー成分の量を示す指標となる。

【0028】ブレンド物中の分岐ポリマーの重量%とMwL/MwRの値に基づき検量線が作成できる。この検量線を用いて未知サンプル中の分岐ポリマーの濃度を知る事が可能である。難燃樹脂組成物からの分析方法としてはMEKなどのポリマーの良溶媒を用いてサンプルを溶解し、組成物中のゲル、三酸化アンチモンなどの無機質などの不溶解分を遠心分離で除去し、可溶分にアルコールなどの溶媒を用いて難燃剤とポリマーを分離し、このポリマーを上記GPC分析を実施することで分岐成分の定量ができる。

【0029】本発明の（B）成分として用いられる難燃剤とはハロゲン系難燃剤及びまたはリン系難燃剤をいい、必要に応じて酸化アンチモンを含むものをいう。本発明に用いられるハロゲン系難燃剤としてはハロゲン化ビスフェノール、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテル樹脂等が挙げられる。

【0030】好ましくはデカブロムジフェニルオキサイド、テトラブロムビスフェノールAのオリゴマー、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレンなどであり、ハロゲン化ビス

8

フェノールA、テトラクロロビスフェノールA、ジブロムビスフェノールF、テトラブロムビスフェノールF、ジクロロビスフェノールF、テトラクロロビスフェノールF、ジブロムビスフェノールS、テトラブロムビスフェノールS、ジクロロビスフェノールS、テトラクロロビスフェノールS等が挙げられる。

【0031】本発明に用いられる有機リン化合物は、例えばホスフィン、ホスフィンオキサイド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステルなどである。より具体的にはトリフェニルフォスフェート、メチルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジエチルジフォスファイト、メチルネオペンチルフォスファイト、フェニルネオペンチルフォスファイト、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト、エチルピロカテコールフォスファイト、ジピロカテコールハイポジフォスフェートである。

【0032】特に有機リン化合物として芳香族系モノリン酸エステル、芳香族系縮合リン酸エステルが好ましい。リン酸エステルの中でも芳香族系モノリン酸エステルとしてはトリフェニルフォスフェート、トリクレシルフォスフェート等が好ましく、また、芳香族系モノリン酸エステルと芳香族系縮合リン酸エステルの併用が耐燃性、耐衝撃性、耐熱性及び流動性のバランスの上から好ましい。

【0033】本発明の（B）成分として必要に応じて用いられる酸化アンチモンは、（B）成分としてハロゲン系難燃剤を用いる場合に用いられる。酸化アンチモンは含ハロゲン化合物が難燃剤として用いられる場合に難燃助剤として有効に作用する。酸化アンチモンとしては三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモンである。酸化アンチモンはハロゲン系難燃剤に対して5～50重量%添加される。

【0034】本発明では難燃樹脂組成物の難燃性能または耐炎性能そのものについては特に規定していない。本発明の効果はアニオン重合法によるビニル芳香族重合体成分の特定量以上を樹脂マトリックス成分として含有させることにより、難燃化処理を施す事で問題となる物性の低下が僅かであり、結果として流動性と物性のバランスに優れた難燃樹脂組成物が得られる点にある。すなわち、添加する難燃剤の量に応じてUL94の耐炎性試験規格のvertical burning法で94V-0（非滴下）、94V-1（非滴下）、94V-2（滴下）を満足する組成を作り分けることが可能でいずれの場合も流動性と機械的強度のバランスのとれた難燃樹脂組成物が得られる。

(5)

特開平9-221574

9

10

押出機等にて熔融混練する。難燃樹脂組成物には必要に応じて高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、ポリジメチルシロキサン、ヒンダードフェノールなどの安定剤、顔料、可塑剤、帯電防止剤などの添加剤を添加することが出来る。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらは本発明の範囲を何等制限するものではない。なを、実施例、比較例における測定は以下に記述する方法に従った。

(1) アイゾット衝撃試験

ASTM-D256に準拠する方法で23℃で測定した。

(Vノッチ、1/8インチ試験片)

(2) ヒカット軟化温度

ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

(3) メルトフローレート (MFR) 流動性の指標としてASTM-D1238に準拠した方法で測定した。荷重5kg、熔融温度200℃の条件で10分あたりの押出し量(g/10分)から求めた。

【0037】(4) 難燃性の評価

*

- ポリブタジエン	9.8
- スチレン	76.8
- エチルベンゼン	13.0
- α -メチルスチレン2量体	0.02
- ポリジメチルシロキサン	0.10
- α -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート	0.04

【0039】上記重合原液を、各々の内容積が6.2リットルの攪拌機つき3槽式反応機に2.2リットル/hにて連続的に送液した。第一反応機出口の固形分濃度が38重量%になるよう反応機内温度を調整した。更に第三反応機出口の固形分濃度は80重量%になるよう反応機内温をコントロールした。次いで230℃、真空下の脱揮装置に送り込み、未反応のスチレン及びエチルベンゼンを除去し、押出機にて造粒し、ペレット状のゴム変性ポリスチレンA1を得た。A1中のポリブタジエンの割合は、12.3重量%であった。A1のメチルエチルケトンの不溶解分より求めた分散相重量は30重量%であり、連続相は70重量%であった。またメチルエチルケトン可溶分のGPCより求めた連続相の重量平均分子重量及び数平均分子重量はそれぞれ22.0万、8.1万であった。なを分散相の平均粒子径は1.5 μ mであり、トルエンにたいする膨潤指数は9.5であった。

【0040】参考例2 (分岐状ポリスチレンB1、B2の調整)

窒素置換した誘導攪拌機付きオートクレーブ中にスチレン7.0kg、シクロヘキサン35kgを仕込内温を5

* UL-94に準拠したVB (vertical burning) 法にて評価

(1/8インチ試験片)

(5) 分子量の測定及び分岐状ビニル芳香族重合体の解析

GPCクロマトグラフとして京ソー(株)製(HLC-8020、示差屈折率検出器内蔵)、同社製分岐カラム(TSK gel-GMH₈を3本使用)、同社製光散乱検出器(LS-8000)を用いて、散乱角5°、光源:5mw (He-Neレーザー)、温度38℃、溶媒:テトラヒドロフラン、サンプル濃度0.1wt/v%、サンプリングピッチ1/0.4 (回/秒)で測定した。

【0038】実施例、比較例で用いる各成分は以下の参考例で調整したもの等を用いた。

参考例1 (ラジカル重合ゴム変性ポリスチレンA1の調整)

ポリブタジエン(日本ゼオン(株)製、ニポール1220SL)をスチレンに溶解し、エチルベンゼン及び、 α -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートを少量加え、最終的に下記の組成の重合原液を調合した。(単位:重量部)

ち込み反応を開始した。5分後反応機内温は87℃に上昇した。反応液を少量サンプリングし、メタノール中で沈殿させ、反応を停止させた。カップリング反応前のブレポリマーの重量平均分子重量は5.4万、数平均分子重量は5.2万であり、 $M_w/M_n=1.038$ であった。次いでカップリング剤として、テトラグリシジル1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン(以下TEDと略記する。)を16g含有する20%THF溶液を打ち込みカップリング反応を開始した。反応機内温を70℃にコントロールして20分間カップリング反応をおこなった。反応液を多量のメタノール中に取り出し分岐状ポリスチレンB1を回収した。このもののGPCから重量平均分子重量は13.7万、数平均分子重量は11.0万であった。

【0041】GPCチャートは図1に示した通りであり、TEDカップリングにより高分子量化したカップリングポリマーと一部未カップリングの低分子量ポリマーの2山分布であった。高分子量成分の重量平均分子重量は15.5万であり、低分子の未カップリング成分の重量平均分子重量が5.4万であったことからTEDカップリ

(7)

特開平9-221574

11

ーが形成される理由は、立体障害のため4番目のエポキシ基に末端活性のポリスチレンが反応しにくいためと考えられる。高分子成分と低分子成分のクロマトグラムの面積比より3分岐ポリマーの含有量は87重量%であった。

【0042】参考例2と同様にして、重合触媒であるn-ブチルリチウムの打ち込み量を調整することにより、カップリング前のプレポリマーの重量平均分子量を変化させたものを調整し、TEDによるカップリング反応をおこない分子量の異なる3分岐ポリマーB2を得た。B2の分岐結果及びメルトフローレートを表1に記す。

【0043】参考例3（4分岐状ポリスチレンB3、B4の調整）

窒素置換したオートクレーブにシクロヘキサン6kg、スチレンモノマー1.0kg仕込、内温を55℃にコントロールした。次いでn-ブチルリチウム1.57gを含有する10%THF溶液を打ち込み重合を開始した。5分後反応内温は83℃に上昇した。20分間反応を続けた後反応液の一部をサンプリングし、GPC測定を実施した。このものの重量平均分子量は6.74万であった。次いでジ（トリクロロシリル）エタン0.82gを含有する20%THF溶液を打ち込み70℃に内温をコントロールして20分間カップリング反応させた。参考例2と同様に処理して分岐状ポリスチレンB3を得た。このもののMwは重量平均分子量は27.2万であり、未カップリングは痕跡であった。このもののMw/Mnは1.05であり単分散に近い4分岐構造のポリスチレンであつた。6官能のカップリング剤を用いて4分岐構造のポリスチレンが得られた理由もカップリング剤にTEDを用いた際と同様に立体障害で4分岐構造以上にはなかなか反応しにくいためと思われる。

【0044】B3のポリマーと同様に、6kgのシクロヘキサン、1.0kgのスチレンモノマーを仕込n-ブチルリチウムの仕込量を1.5倍用いて反応させ、カッ

12

プリング剤にジ（トリクロロシリル）エタン1.1gを用いて反応させた。カップリング前ポリマー重量平均分子量4.94万、カップリング後重量平均分子量20.20万の4分岐構造のポリスチレンB4を得た。

【0045】参考例4（リニアな単分散ポリスチレンL1、L2の調整）

オートクレーブにシクロヘキサン6.0kg、スチレンモノマー1.0kg仕込内温を40℃にした。次いで激しく攪拌しながら重合開始剤としてn-ブチルリチウム0.52gを含有する20%シクロヘキサン溶液を打ち込んだ。5分後内温は65℃に上昇した。発熱終了後20分攪拌をつづけ次いで反応液を多量のメタノールにあげてリニアポリスチレンL1を得た。L1の重量平均分子量Mwは20.50万であり、Mw/Mnは1.02であった。同様にn-ブチルリチウムの添加量のみ0.90gにしてMw13.2万、Mw/Mn=1.08の単分散に近いリニアなポリスチレンL2を得た。

【0046】参考例5（リニア多分散ポリスチレンL3、L4の調整）

ゴム変性ポリスチレンA1の調整に用いた3槽式反応機に、スチレン、エチルベンゼンよりなる重合原液を連続的に送液し、熱重合開始により、リニア型ポリスチレンL3を得た。分析結果及びメルトフローレートの値を表1に示す。他方、完全混合型反応機に、スチレン、エチルベンゼン、 α -メチルスチレン2量体、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートよりなる重合原液を連続的に送液し、リニア型ポリスチレンL4を得た。分析結果及びメルトフローレートの値を表1に示す。

30 ブロム化エポキシ樹脂：旭チバ（株）製F55臭素含有量59.0wt%

【0047】

【表1】

(8)

特開平9-221574

13

14

表 1

ポリステレン サンプル	重量平均分子量 $M_w \times 10^{-4}$	数平均分子量 $M_n \times 10^{-4}$	分子量分布 M_w/M_n	*メルトフローレート (g/10min)
B1 アニオン3分岐	13.7	11.0	1.24	44.6
B2 アニオン3分岐	15.2	12.5	1.22	32.1
B3 アニオン4分岐	27.2	25.9	1.05	14.0
B4 アニオン4分岐	20.2	18.5	1.09	25.2
L1 アニオン直鎖	20.5	20.1	1.02	3.4
L2 アニオン直鎖	13.2	12.2	1.08	20.2
L3 ラジカル直鎖	18.0	8.61	2.09	9.0
L4 ラジカル直鎖	25.0	11.8	2.21	2.5

*ISO-R1133に準拠
(200℃、5kg荷重)

【0048】参考例6（分岐状ビニル芳香族重合体の定置）

ポリマーサンプル中の分岐状PSの定量を行う目的で参考例2と同様にしてTEDをカップリング剤に用いてMwL19.80万、 $M_w/M_n=1.09$ の3分岐単分散ポリマー（B-7）を調整した。B-7と分子量の近いMwL20.7万、 $M_w/M_n=2.00$ の市販の多分散ポリスチレン旭化成ポリスチレンGP680を用いてB-7/(B-7+680)×10²を0.5、10.30、50、100の割合でTHFに溶解させてGPC/LALLS、GPC/RIを用いてそれぞれMwL、MwRを測定し縦軸にMwL/MwRを、横軸にB-7/(B-7+680)×10²をとって検量線を作成し図2を得た。（ここで3分岐ポリマーを用いた理由は本発明では3分岐ポリマーが一番分岐数が少なく従ってM

wL/MwRの値が他の分岐数の多いポリマーを使用した場合より小さくなるためである）。

【0049】

【実施例】

実施例1～8及び比較例1～2

参考例1で調整したラジカル重合ゴム変性ポリスチレンA1、参考例で調整したポリスチレン及び難燃剤を表2の組成でブレンドし、二軸押出機を用いて熔融混練ペレット化して本発明の難燃樹脂組成物を調整した。ついで得られた難燃樹脂組成物を射出成形機で樹脂温220℃で成形し、試験片を作成し、物性の評価を行った。各試験片の評価結果は表2に示す。

【0050】

【表2】

(9)

特開平9-221574

15

16

表 2

実施例、比較例	実 施 例								比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
組成物の名目	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	H1	H2
タジカル重合 ゴム 実 例 A1 ポリスチレン	70	70	70	60	70	60	60	80	70	60
ビニル 芳香族 重合体 L1 L2 L3 L4	B1						40	40		
	B2	30								
	B3		30							
	B4			40						
	L1				20					
	L2					40				
	L3								30	
	L4									40
ゴム変性ビニル 芳香族重合体(A) の重合度の MwL/MwR	1.41	1.4	1.45	1.53	1.04	1.04	1.60	1.60	1.93	1.03
無機剤 (B) ブロム化ポリスチレン (バシロチェック60P) ブロム化エポキシ樹脂			20	20						
トリフェニルホス フェート (TTP)	22	22			20	20	22	17	22	22
Sb ₂ O ₃			5	5				5		
物性評価										
アイソット衝撃強度 kg・cm/c	7.2	8	7.3	5.8	6.7	4.0	5.8	6.0	6.2	4.3
デュロメータ強さ 2mm kgf・c	32	45	22	23	8.2	5.5	23	25	10.0	5.1
MPR g/10 min	52.0	42.0	23.0	32.0	8.8	15.3	54	62	8.5	3.8
UL94 verticalburning結	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

【0051】

【発明の効果】アニオン重合法によるビニル芳香族樹脂成分を樹脂マトリックスに含有する本発明の難燃樹脂組成物は、実施例、比較例に示したたどとく、難燃性を有し、かつ流動性と機械的強度のバランスにすぐれたものである。本発明の組成物は難燃性を要求される家電部品、OA機器部品等に好適であり、これら産業界に果たす*

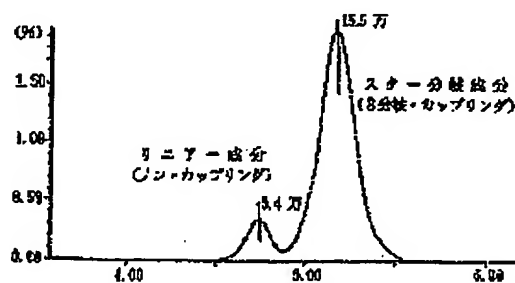
*す役割は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 参考例2（分岐ポリスチレンB1）のGPCチャートである。

【図2】 分岐ビニル芳香族重合体の定量用検査線である。

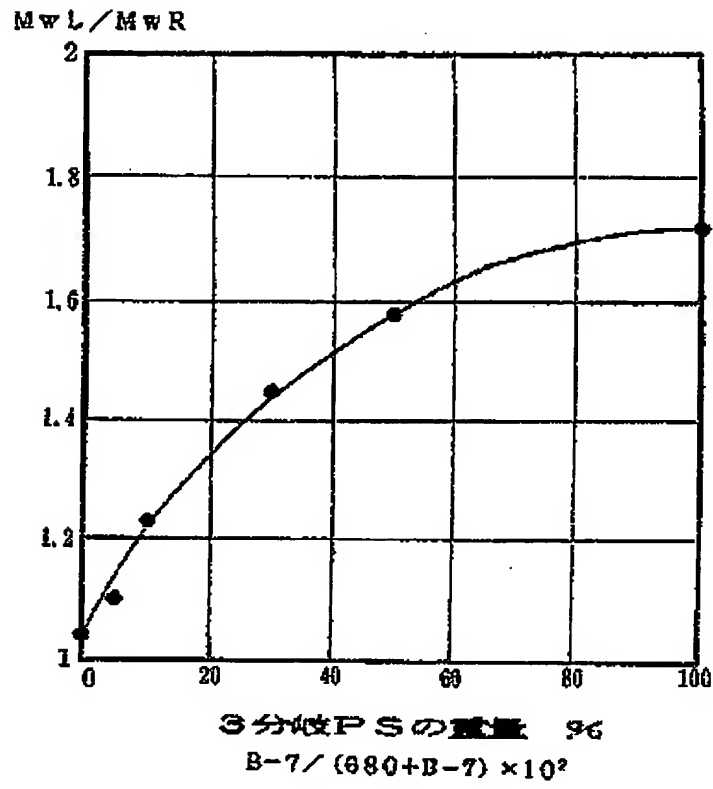
【図1】



(10)

特開平9-221574

【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.